

Über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram.

Von

EDGAR F. SMITH und VICKERS OBERHOLTZER.

Nachdem wir die beiden obigen Metalle sorgfältig dargestellt und uns von ihrer außerordentlichen Reinheit überzeugt hatten, schien es uns von Interesse, ihr Verhalten gegen Einwirkung verschiedener Gase bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Zunächst stellten wir ihr Verhalten in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas fest. Die Temperatur wurde bis zur Rotglühhitze gesteigert, ohne daß jedoch irgend eine Einwirkung stattfand. Ebenso blieben beide Metalle unverändert, als sie in einem lebhaften Strome trockenen Ammoniakgases bis zur Rotglut erhitzt wurden. Die Zeitdauer, während welcher die erwähnten Gase über die erhitzten Metalle geleitet wurden, betrug in jedem Falle eine Stunde.

Unser nächster Versuch bestand darin, das Verhalten dieser beiden Metalle in einer Atmosphäre von Carbonylchlorid (COCl_2) festzustellen. Letztere Verbindung stellten wir dar, indem wir sorgfältig getrocknetes Chlorgas im Verein mit überschüssigem Kohlenoxydgas bei Rotglut durch eine mit Knochenasche gefüllte Röhre aus böhmischem Glase leiteten. Die Luft in der Röhre wurde zunächst mittelst Wasserstoff ausgetrieben, das Metall in diesem Gase erhitzt, sodann Kohlendioxydgas eingeleitet, um den Wasserstoff auszutreiben, und endlich die Röhre mit dem Apparate verbunden, in welchem das Carbonylchlorid entwickelt wurde.

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Molybdän.

Das Metall befand sich in einem Porzellanschiffchen. Die Reaktion begann bei einem zwischen $150\text{--}200^\circ\text{C}$. variierenden Wärmegrade. Es bildete sich ein dunkelrot gefärbter Dampf, welcher sich in den kühleren Teilen der Röhre zu Tropfen kondensierte. Die Einwirkung des Gases wurde fortgesetzt, bis kein Molybdän mehr in dem Schiffchen vorhanden war. Nach völliger Abkühlung der Verbrennungsröhre war die Flüssigkeit im vorderen Teile derselben von ganz dicker, gallertartiger Konsistenz. Sobald dieselbe der Luft ausgesetzt wurde, nahm sie eine feste Konsistenz an und bedeckte sich an der Oberfläche mit einer leichten, weissen, wolligen Substanz. Diese feste Masse wurde im Kohlensäurestrom, Kohlen-

oxydgas- und Stickstoffstrom sublimiert, ohne augenscheinlich zersetzt zu werden, jedoch ergab sich, daß das Schiffchen, nach der Sublimierung im Kohlenoxydgasstrom, einen harten schwarzen Rückstand enthielt, dessen Analyse die Gegenwart von 32.97% metallischen Molybdäns ergab. Die Menge dieses Materials war so gering, daß wir bei der Darstellung eines genügenden Betrages (0.0663 g) für diese Bestimmung allein viel Zeit verloren und uns daher gezwungen sahen, die Feststellung des Chlor- und Kohlenstoffgehaltes vorläufig aufzugeben.

Die oben erwähnte gallertartige Verbindung schmilzt unter 100° C. Unter gewissen Bedingungen, die wir jedoch nicht genügend feststellen konnten, ist das Produkt von vornherein von fester Konsistenz, sowie brüchig und kann von den Seiten der Röhre, auf die es sich niedergeschlagen hat, mit Leichtigkeit abgeschabt werden. Es ist allem Anscheine nach beständiger, als die gallertartige Masse. Beide Modifikationen zersetzen sich bei Berührung mit Wasser sehr energisch, wobei Carbonylchlorid und Salzsäure gleichzeitig in Freiheit gesetzt wurden. Dieses Verhalten machte die Bestimmung des Chlorgehaltes äußerst schwierig.

Wir analysierten beide Modifikationen und geben einige wenige Resultate, welche wir bei Verwendung des festen unkrystallinischen, rotbraun gefärbten Produktes erhielten.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1636 g Substanz gaben 0.0873 g MoO_3 = 35.59% Mo,
2. 0.1182 " " " 0.0626 g " = 35.29% "
3. 0.3867 " " " 0.2073 g " = 35.74% "

Die gallertartige Modifikation enthielt etwas weniger Molybdän, jedoch annähernd in Mengen, wie soeben angegeben.

Der Durchschnitt dieser Prozente an Molybdän beträgt **35.54%**.

Chlorbestimmung.

1. 0.0927 g Substanz gaben 0.2015 g AgCl = 53.75% Cl,
2. 0.0321 g " " 0.0694 g " = 53.46% "
3. 0.1864 g " " 0.3940 g " = 52.27% "

Der Durchschnitt dieser Resultate beträgt **53.16%** Chlor. Es muß hier erwähnt werden, daß bei der dritten Analyse ein geringer Verlust an Chlor eintrat, als das Material mit Wasser in Berührung gebracht wurde.

Beim Zusammenfassen der Resultate ergibt sich nun eine Differenz von 11.30%, welche vielleicht als Sauerstoff zu betrachten ist. Nach dieser Annahme ergibt sich das Atomverhältnis: 1Mo:2O und 4Cl. Dies entspricht nicht der Zusammensetzung irgend eines bekannten Molybdänoxchlorids. Ferner müssen wir

bemerken, daß wir bei Verwendung eines im Stickstoffstrom sublimierten und wiedersublimierten Produktes, von dem sich mit gutem Grunde annehmen liefs, daß es kein Carbonylchlorid mehr enthielte — welches allem Anschein nach reine Produkt wir zur Analyse verwandten, indem wir es in einem Strome von Sauerstoff verbrannten und wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes verfahren —, mehrere Male 5% Kohlenoxydgas erhielten. Wäre das zur Prüfung verwandte Produkt ein wahres und reines Molybdäncarbonylderivat $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}_4$ gewesen, so hätten wir etwa 11% Kohlenoxydgas erhalten. Qualitative Versuche derselben Art, d. h. Verbrennen des Produktes in einem Strome reinen Sauerstoffes und Einleiten der gebildeten Gase in Kalkwasser, ergaben ebenfalls die Gegenwart von Kohlendioxyd. Das Produkt ist kein reines Carbonylderivat, jedoch sind wir fest überzeugt, daß ein solches in der Mischung vorhanden ist, und daß aller Wahrscheinlichkeit nach MoOCl_4 die verunreinigende oder beigemischte Substanz ist, denn wir beobachteten häufig, daß das rotbraune Pulver allmählich eine grünliche Farbe annahm, wenn Luftteilchen damit in Berührung kamen. Angenommen, die Substanz, welche wir analysierten, sei eine Mischung eines Moleküls Molybdänoxychlorid (MoOCl_4) und eines Moleküls Molybdäncarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}_4$ gewesen, so ergeben sich theoretische Zahlen, welche nahezu den von uns durch die Analyse erhaltenen Resultaten entsprechen.

Es ist unsere Absicht, sobald Zeit und Gelegenheit günstig sind, den angedeuteten Plan unserer Untersuchung weiter zu verfolgen und zu versuchen, das Carbonylderivat entweder zu isolieren und seine wirkliche Existenz nachzuweisen, oder einen Grund für die eigentümlichen Resultate, welche wir in der vorliegenden Arbeit anführten, zu finden. Indem wir daher alle weiteren Spekulationen in Bezug auf die wahre Beschaffenheit unseres Molybdänproduktes beiseite setzen, wollen wir übergehen zur

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Wolfram.

Das Gas wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie vorher angegeben, und das Metall genau so dem Gasstrome ausgesetzt, wie bei der Verwendung von Molybdän. Beim Erhitzen des Schiffchens nebst Inhalt auf gelinde Rotglühhitze und gleichzeitigen Einleiten eines lebhaften Stromes des Gases in die Röhre sublimierten orangefarbige, nadelförmige Krystalle über das Schiffchen hinaus. Nach Verlauf einer Stunde war alles metallische Wolfram ver-

schwanden, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes im Schiffchen. Nach Abkühlenlassen der Verbrennungsröhre nebst Inhalt wurde das orangefarbige Sublimat aus der Röhre entfernt und im Stickstoffstrome sublimiert. Eine Untersuchung des in dem Schiffchen enthaltenen schwarzen Rückstandes ergab, daß derselbe aus reinem Kohlenstoff bestand.

Derselbe hatte genau das Ansehen von Ruß. Analysen des gereinigten orangefarbenen Derivats ergaben, daß es Wolfram-oxychlorid war.

Wolframbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.0729 g WO_3 = 53.76% W
2. 0.0300 g „ „ 0.0438 g „ = 54.30% „

Chlorbestimmung.

1. 0.1120 g Substanz gaben 0.1935 g AgCl = 42.72% Cl
2. 0.2114 g „ „ 0.3577 g „ = 41.25% „

Bei der Chlorbestimmung erhitzen wir das Material im Luftstrome und leiteten die entweichenden Gase durch eine Lösung salpetersauren Silbers. — Der Theorie gemäß enthält die Verbindung WOCl_4 53.80% W und 41.52% Cl.

Obige Resultate lassen kaum noch Zweifel über die Einwirkung von Carbonylchlorid auf erwärmtes metallisches Wolfram und zeigen außerdem an, daß ein Oxychlorid sehr wohl in dem Molybdänpräparat, welches wir in den vorhergehenden Zeilen beschrieben haben, gegenwärtig sein konnte.

Hierauf untersuchten wir das Verhalten der beiden Metalle beim Erhitzen in einer Dampf-atmosphäre von Chlorschwefel (S_2Cl_2). Zu diesem Zwecke wurde eine kleine, flüssigen Chlorschwefel enthaltende Flasche mit einer etwa 20 Zoll langen Verbrennungsröhre aus böhmischem Glase verbunden, welche in einen Vorlegekolben mündete. Kohlensäure wurde zunächst durch den ganzen Apparat geleitet und als alle Luft ausgetrieben war, die den Chlorschwefel enthaltende Flasche gelinde erwärmt, während das Einleiten von Kohlensäure fortgesetzt wurde. Auf diese Weise kamen die Dämpfe mit den in Schiffchen ausgesetzten Metallen in Berührung. Der Überschuss von Chlorschwefel wurde im Vorlegekolben kondensiert und gesammelt.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampf- form auf Molybdän.

Bei niedrigem Wärmegrade bildete sich ein gelblich weißes, krystallinisches Sublimat, und Schwefel schied sich ab. Das krystallinische Produkt enthielt keinen Schwefel. Sobald die Bildung des-

selben aufhörte, wurde es entfernt und die Wärme gesteigert, bis das Schiffchen sowohl wie sein Inhalt rotglühend waren, worauf weitere Einwirkung stattfand. Ein rötlichbraun gefärbtes und völlig amorphes Sublimat trat auf. Ein langsamer Strom von Kohlensäure, welcher anhaltend durch den Apparat strich, entführte einen Überschuß an Chlorschwefel. Gleichzeitig mit dem amorphen braunen Material bildete sich ein weißes, wolliges und sehr flüchtiges Produkt, welch' ersteres von letzterem durch gelindes Erhitzen im Kohlensäurestrom befreit wurde. Das amorphe Produkt wurde mehrere Male im Kohlensäurestrom erwärmt, und zwar wurde dieses Verfahren so häufig wiederholt, als notwendig erschien, um jede Spur von Chlorschwefel, die damit vermenget sein möchte, zu entfernen. Es wurde dann analysiert. Sublimieren im Kohlenoxydstrome wurde versucht, jedoch erfolgte dabei teilweise Zersetzung unter augenscheinlicher Bildung einer schwarzen Masse, welche im allgemeinen Ansehen und Verhalten dem Molybdänit sehr ähnlich war. Das rotbraune Material erwies sich als beständig in der Luft und als unlöslich im Wasser und in Alkali. Konzentrierte Salpetersäure löste es nach einigem Stehen vollständig auf.

Der S-Gehalt wurde bestimmt durch Erhitzen einer abgewogenen Quantität im O-Strome und Durchleiten der gebildeten SO_2 durch Br-haltige HCl. Der S wurde endlich in der Form von BaSO_4 gewogen.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1009 g Substanz gaben 0.0680 g MoO_3 = 44.93% Mo
2. 0.0811 g „ „ 0.0556 g „ = 45.69% „
3. 0.1094 g „ „ 0.0759 g „ = 44.78% „

Der Durchschnitt dieser Prozente ist **45.13%**.

Chlorbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.1333 g AgCl = 30.63% Cl
2. 0.1185 g „ „ 0.1422 g „ = 29.70% „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist **30.16%** Cl.

Schwefelbestimmung.

1. 0.1090 g Substanz gaben 0.1945 g BaSO_4 = 24.53% S
2. 0.1855 g „ „ 0.3289 g „ = 24.37% „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist **24.45%** S.

Die Formel, die sich aus diesen Zahlen ableiten läßt, ist $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$.

Die Theorie verlangt 45.47% Mo, 24.25% S und 30.27% Cl, mit welchen Zahlen unsere analytischen Resultate sehr wohl übereinstimmen. Wir müssen eben diese Verbindung als ein ungesättigtes Molybdänderivat betrachten, welches sich durch die Annahme erklären läßt, daß Schwefel für äquivalente Beträge von Chlor in 5 Mol. von Molybdänpentachlorid substituiert worden ist.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampfform auf metallisches Wolfram.

Ein dunkelrotes krystallinisches Sublimat bildet sich, wenn Chlorschwefeldämpfe über gelinde erhitztes Wolfram geleitet werden. Diese Verbindung verflüchtigt sich leicht und ist in Chlorschwefel löslich, von welchem es nur schwierig zu trennen ist. Das erste Sublimat wurde wiederholt sublimiert, bis nur ein krystallinisches Produkt zurückblieb. Dies erwies sich an der Luft sehr unbeständig, verlor seine Farbe und wurde ganz energisch von Wasser zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Wolframsäure.

Der S-Gehalt wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie bei dem vorhergehenden Mo-Derivat, während das W und Cl auf gewöhnliche Weise festgestellt wurden, mit der Vorsicht in Bezug auf letztere Bestimmung, daß der beim Einführen des Präparates in Wasser eintretende Verlust auf ein Minimum reduziert wurde.

Wolframbestimmung.

- | | | |
|-----------------------------|------------------------|------------------|
| 1. 0.1157 g Substanz gaben | 0.0618 g WO_3 | = 42.38% W |
| 2. 0.0973 g " " | 0.0510 g " | = 41.59% " |
| 3. 0.1507 g " " | 0.0814 g " | = 42.19% " |
| 4. 0.1572 g " " | 0.0838 g " | = 42.19% " |

Der Durchschnitt dieser Prozente ist **42.12%** W.

Schwefelbestimmung.

- | | | |
|-----------------------------|--------------------------|------------------|
| 1. 0.1699 g Substanz gaben | 0.3136 g BaSO_4 | = 25.38% S |
| 2. 0.1737 g " " | 0.3236 g " | = 26.03% " |

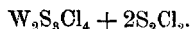
Der Durchschnitt dieser Prozente ist **25.70%**.

Chlorbestimmung.

- | | | |
|-----------------------------|------------------------|------------------|
| 1. 0.0631 g Substanz gaben | 0.0734 g AgCl | = 31.93% Cl |
| 2. 0.0988 g " " | 0.1274 g " | = 31.88% " |
| 3. 0.1478 g " " | 0.1867 g " | = 31.24% " |

Der Durchschnitt dieser Bestimmungen beträgt **31.68%** Cl.

Indem wir die Durchschnittszahlen obiger Resultate anwenden, ergibt sich als empirische Formel dieses neuen Derivates $\text{W}_2\text{S}_7\text{Cl}_8$, welche wir auf folgende Weise ausdrücken würden:



Die Theorie verlangt in diesem Falle: 42.039% W, 25.57% S und 32.42% Cl. Ähnlich, wie das Molybdänderivat, mag es als ein ungesättigtes Sulfochlorid betrachtet werden, abgeleitet von 2 Mol. des Pentachlorids durch Substitution von Schwefel für Chlor und außerdem verbunden mit Chlorschwefel.

Das Studium des Verhaltens von Molybdän und Wolfram in Atmosphären anderer Gase wird in Zukunft in diesem Laboratorium fortgesetzt werden.

Universität von Pennsylvania, Philadelphia, 10. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.